

55

<p>89-371372/51 A13 (A96) BADI 03.06.88 BASF AG *DE 3818-868-A 03.06.88-DE-818868 (14.12.89) C08f-02/24 C08f-06/16 C08f-212/08 C08f-226/10 Prodn. of strongly opalescent, sedimentation stable dispersions - by multistage emulsion polymerisation of N-vinyl pyrrolidone and styrene, using both anionic and nonionic emulsifiers C89-164464</p>	<p>A(4-C4A, 4-D5, 9-A2, 10-C3B, 12-V4)</p>
<p>A process is claimed for the prodn. of a strongly opalescent aq. dispersion (I) of a polymer of 10-40 wt. % N-vinylpyrrolidone (II) and 90-60 wt. % styrene (III), which is stable to sedimentation in water and ethanol. The process comprises</p> <p>(a) prodn. of a dispersion by polymsn. of (III) in water in the presence of (II) with K-value 10-80, a radical-forming initiator (IV) and an anionic (Va) and a non-ionic emulsifier (Vb), with stirring at elevated temp. in the absence of oxygen;</p> <p>(b) addn. of a further amt. of (Vb);</p> <p>(c) continuing the polymsn. by separate addn. of mixt. of (III) and (II) and a soln. of (IV);</p> <p>(d) post-polymsg.; and</p> <p>(e) removing any agglomerated material by filtration.</p> <p>Pref., (I) contains 30-45 wt. % solid polymer.</p>	<p><u>USE/ADVANTAGE</u></p> <p>(I) is useful for the prodn. of foam baths, shampoos, cosmetic preps., etc. The process enables the prodn. of an opalescent dispersion (I) which can be added to such prods. to improve their appearance and to assist metering, which is not subject to sedimentation in water or ethanol, and which has minimum toxicity.</p> <p><u>DETAIL</u> (not claimed)</p> <p>Stage (a) is carried out pref. at 75-85°C for 1.5-5 hrs., using mono- and di-phosphates of ethoxylated (4-12 EO) 8-12 C fatty alcohols (Va), PEG ethers (8-14 glycol units) of 13-14 C fatty alcohols (Vb) and K or NH₄perdisulphate (IV); the size of the polymer particles formed in (a) is increased by further growth in (b), with no appreciable increase in the number of particles; residual monomer content is reduced in (c).</p> <p><u>EXAMPLE</u></p> <p>Stage (a) was carried out for 2 hrs. at 80°C under N₂, with 325 pts. wt. water (adjusted to pH 9 with NaOH), 15 pts. wt. (II) (K value 17), 85 pts. wt. (III), 1.25 pts. wt.</p> <p>DE3818868-A*</p>

<p>mixt. of mono- and di-phosphates (1:1) of 8-10C fatty alcohol-(5 EO) (Va), 1 pt. wt. 12-14C fatty alcohol-(11 EO) (Vb) and 0.5 pt. wt. K perdisulphate: 4.5 pts. wt. (Vb) was then added, followed by separate addn. (during 2 hrs.) of a mixt. of 45 pts. wt. (III) and 45 pts. wt. (II) and a soln. of 0.5 pt. wt. Kperdisulphate in 20 pts. wt. water; the mixt. was post-polymsd. for 2 hrs. at 80°C and then filtered. The prod. (particles size 134 nm) did not sediment when diluted with water or ethanol; a mixt. of 0.03 pts. wt. dispersion in 100 pts. wt. water had transmission, 65%; when 2.25 pts. wt. (Vb) (no Va) was used in (a), the prod. had transmission 41%, and formed a sediment in both water and EtOH. (4pp1712: HWDwgNo0/0)</p>	<p>DE3818868-A</p>
---	--------------------

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE, 38 18 868 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 38 18 868.6
㉑ Anmeldetag: 3. 6. 88
㉒ Offenlegungstag: 14. 12. 89

⑤① Int. Cl. 4:
C 08 F 212/08

C 08 F 226/10
C 08 F 2/24
C 08 F 6/16
// (C 08 F 212/08,
226:10) C 11 D 3/37,
A 61 K 7/075

Abdruck aus dem
Patentamt

DE 38 18 868 A 1

㉑ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉒ Erfinder:
Auweter, Helmut, Dr., 6703 Limburgerhof, DE;
Nuber, Adolf, Dr., 6737 Böhl-Iggelheim, DE;
Tschang, Chung-Ji, Dr., 6702 Bad Dürkheim, DE;
Sanner, Axel, Dr., 6710 Frankenthal, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung stark trübender, sedimentationsstabiler Dispersionen

Die Erfindung betrifft ein spezielles Polymerisationsverfahren zur Herstellung einer stark trübenden, in Wasser und Ethanol sedimentationsstabilen, wäßrigen Dispersion eines Polymerisates aus 10 bis 40 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon und 90 bis 60 Gew.-% Styrol.

DE 38 18 868 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein spezielles Polymerisationsverfahren zur Herstellung einer stark trübenden, in Wasser und Ethanol sedimentationsstabilen, wäßrigen Dispersion eines Polymerisates aus 10 bis 40 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon und 90 bis 60 Gew.-% Styrol.

Bei der Herstellung flüssiger Präparate, wie beispielsweise von Schaumbädern oder Haarwaschmitteln, ist es häufig sinnvoll, eine trübende Komponente zuzugeben, um die Dosierung zu erleichtern und den Präparaten ein optisch gefälligeres Aussehen zu verleihen. Hierfür werden in der Regel wäßrige Dispersionen von Trübungsmitteln verwendet, da die Anwendung der Mittel in den meisten Fällen in einem wäßrigen Milieu erfolgt. Die Größe der in diesen zur Trübung verwendeten Dispersionen enthaltenen Teilchen ist dabei so zu wählen, daß einerseits die erwünschte Trübungswirkung erzielt und andererseits aber unerwünschte Niederschläge bei längerer Lagerung vermieden werden sollen. Es stellt sich somit die Aufgabe, wäßrige Dispersionen herzustellen, die ein möglichst enges Spektrum bezüglich der Teilchengrößen aufweisen und wobei die mittlere Teilchengröße der angestrebten Trübungswirkung optimal angepaßt ist. Für die Herstellung kosmetischer Präparate, bei denen es sich oft um Lösungen mit erheblichen alkoholischen Anteilen handelt, ist außerdem eine Dispersion in Ethanol bzw. Isopropanol anzustreben.

Verfahren zur Herstellung von Dispersionen, die die oben beschriebenen Aufgaben erfüllen sollen, werden im Stand der Technik beschrieben. So beschreibt beispielsweise die belgische Patentanmeldung 7 06 696 Dispersionen, deren Teilchen durch Pfropfung von Acrylnitril, Acrylestern, Styrol und anderen Monomeren auf N-Vinylactam-Polymere hergestellt werden. In der DE-PS 11 56 985 werden wäßrig dispergierte Pfropfpolymere durch Polymerisation von Styrol oder dessen Homologen auf Polymere N-Vinylactame beschrieben. Nach diesem Stand der Technik werden stabile Dispersionen erhalten, die jedoch eine relativ breite Teilchengrößenverteilung aufweisen, so daß die Trübungswirkung nicht optimal ist oder eine hinreichende Sedimentationsstabilität nicht immer gegeben ist.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Dispersionen mit optimaler Trübungswirkung bereitzustellen, das die obengenannten Nachteile vermeidet und wobei die Dispersionen bei ihrer Verwendung eine möglichst geringe Toxizität aufweisen sollen.

Gegenstand der Erfindung ist ein spezielles Polymerisationsverfahren zur Herstellung einer stark trübenden, in Wasser und Ethanol sedimentationsstabilen, wäßrigen Dispersion eines Polymerisates aus 10 bis 40 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon und 90 bis 60 Gew.-% Styrol, gekennzeichnet durch die Verfahrensmaßnahmen

- Herstellung einer Dispersion durch Polymerisieren von Styrol in Wasser in Gegenwart von Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert von 10 bis 80, eines radikalbildenden Initiators, eines anionischen und eines nichtionischen Emulgators unter Rühren bei höheren Temperaturen und unter Sauerstoffausschluß,
- Zugabe einer weiteren Menge eines nichtionischen Emulgators nach der ersten Polymerisationsstufe,
- Weiterführung der Polymerisation durch ge-

- trennte Zugabe einer Mischung aus Styrol und N-Vinylpyrrolidon und einer Lösung eines radikalbildenden Initiators,
- Nachpolymerisation und
- Entfernung entstandener Agglomerate durch Filtration.

Die erste Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht zunächst die Herstellung einer Dispersion durch Polymerisation von Styrol in Wasser in Gegenwart von Polyvinylpyrrolidon des K-Werts 10 bis 80 unter Verwendung eines radikalbildenden Initiators, sowie eines anionischen und eines nichtionischen Emulgators vor. Die Herstellung dieser Dispersion erfolgt unter an sich üblichen Bedingungen, wie Rühren, Ausschluß von Sauerstoff sowie höheren Temperaturen von 60 bis 100, vorzugsweise 75 bis 85°C während eines Zeitraums von 1,5 bis 5 Stunden.

Die Ausgangsmengen an Polyvinylpyrrolidon und Styrol in der ersten Stufe werden so gewählt, daß zunächst eine wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt, bzw. Gehalt an entstandenem Polymerisat, von 10 bis 30 Gew.-% entsteht. Der Anteil des Polyvinylpyrrolidons in der ersten Stufe am Feststoff bzw. Copolymerisat beträgt dabei zweckmäßigerweise 10 bis 20 Gew.-%.

Es werden vorzugsweise wasserlösliche radikalbildende Initiatoren verwendet, wie Kalium- oder Ammoniumperoxodisulfat.

Als anionische Emulgatoren kommen besonders bevorzugt Mono- und Diphosphorsäureester von mit 4 bis 12 Ethylenoxid ethoxylierten Fettalkoholen mit 8 bis 12 C-Atomen in Betracht. Entsprechende Alkylsulfonate ergeben beispielsweise in der Regel zu geringe Teilchengrößen.

Als nichtionische Emulgatoren werden besonders bevorzugt Polyethylenglykolether von Fettalkoholen mit 12 bis 14 C-Atomen und mit 8 bis 14 Ethylenglykoleinheiten verwendet. Wesentlich dabei ist die Verwendung einer relativ geringen Menge an anionischem Emulgator, da größere Mengen davon zu einem Ausflocken der erhaltenen Dispersionen, insbesondere in alkoholischer Lösung, führen können.

Im übrigen können anstelle von Styrol auch Alkylderivate des Styrols mit Alkylresten mit 1 bis 3 C-Atomen eingesetzt werden. Hieraus ergibt sich jedoch kein besonderer Vorteil.

Im Anschluß an die erste Polymerisationsstufe wird eine weitere Menge an nichtionischem Emulgator zugegeben. Dieser hält die Dispersion bei der weiteren Herstellung stabil.

Danach wird die Herstellung der Dispersion bzw. Polymerisation fortgeführt durch gleichzeitige und parallele Zugabe von

- einer Mischung aus Styrol und N-Vinylpyrrolidon und
- einer bevorzugt wäßrigen Lösung eines radikalbildenden Initiators.

innerhalb eines Zeitraums von 1,5 bis 5 Stunden unter den Bedingungen der ersten Polymerisationsstufe.

Es läßt sich vermuten, daß durch diese spezielle Weiterführung der Polymerisation bevorzugt ein Wachstum an den in der ersten Herstellstufe erzeugten Teilchen auftritt, ohne daß im wesentlichen Umfang neue Teilchen entstehen. Die Teilchen aus der ersten Verfahrensstufe werden gewissermaßen in dieser Stufe umhüllt.

Es ist vorteilhaft, die Einpolymerisation von N-Vinyl-

pyrrolidon durch Einstellen eines pH-Wertes von 8 bis 10 mittels Alkalihydroxid zu begünstigen.

Die Menge an Styrol und N-Vinylpyrrolidon in der zweiten Polymerisationsstufe wird so gewählt, daß sich ein Polymerisat aus 10 bis 40 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon und 90 bis 60 Gew.-% Styrol ergibt.

Der Gewichtsanteil des N-Vinylpyrrolidons beim Zulauf 1 beträgt in der Regel 30 bis 50 Gew.-%. Ein zu hoher Anteil an N-Vinylpyrrolidon beeinträchtigt unter Umständen die Trübungswirkung der Dispersion, ein zu niedriger Anteil unter Umständen die Stabilität der Dispersion bei alkoholischer Verdünnung. Zweckmäßigerweise wird die Menge an Wasser so bemessen, daß sich bereits während der Polymerisation der gewünschte Feststoff- bzw. Polymerisatgehalt einstellt. Dabei sollte zweckmäßigerweise ein Feststoffgehalt von 45 Gew.-% nicht überschritten werden.

Zur Absenkung der Restmonomeregehalte wird eine Nachpolymerisation in an sich üblicher und dem Fachmann bekannter Weise durchgeführt. Bevorzugt wird unter gleichen Bedingungen oder bei erhöhten Temperaturen und unter Sauerstoffausschluß zur Auspolymerisation eine wäßrige oder mit Wasser mischbare Lösung eines radikalbildenden Initiators, beispielsweise tert-Butylperpivalat in Isopropanol, zugegeben.

Abschließend wird die erhaltene Dispersion in an sich bekannter Weise einer Filtration unterzogen, um Agglomerate, die die Sedimentationsstabilität der Dispersion beeinträchtigen können, zu entfernen. Besonders vorteilhaft ist eine Grobfiltration mit anschließender Feinfiltration, beispielsweise in einer Druckfilterapparatur.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen weisen zweckmäßigerweise Feststoffgehalte von 30 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 35 bis 40 Gew.-%, auf.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden optimale Ergebnisse erreicht. Neben der hervorragenden Trübungswirkung und der großen Sedimentationsstabilität der Dispersion stellt eine geringe Menge an entstandendem Agglomerat ein weiteres Kriterium für das vorteilhafte erfindungsgemäße Verfahren dar.

Es sei vermerkt, daß die Besonderheit des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere in der speziellen Zugabe der Monomeren und in der Verwendung bestimmter Emulgatoren liegt. Durch die besondere Mischung spezieller Emulgatoren in der ersten Polymerisationsstufe stellen sich optimale Teilchengrößen in einem außerordentlich günstigen engen Verteilungsbereich ein. In der ersten Stufe wird die Menge an anionischem Emulgator möglichst knapp bemessen, so daß er in der fertigen Dispersion keine Oberflächeneffekte mehr bewirkt. Es werden Teilchengrößen von 100 bis 200 nm, bevorzugt von 140 bis 180 nm, erhalten.

Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulosechemie, Band 13, 58–64 und 71–74 (1932) bestimmt; dabei bedeutet $K = k \cdot 10^3$. Die Messungen wurden in wäßriger Lösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 1 Gew.-% durchgeführt.

Beispiele

Die angegebenen Teile beziehen sich auf das Gewicht.

Verwendete Apparatur:

2-l-Planschliffkolben mit Ankerrührer, Rückflußkühler, N₂-Zufuhr, 2 Tropftrichtern und einer Heizung

durch ein thermostatisiertes Heizbad.

Anionischer Emulgator A:

- 5 Gemisch aus 50 Gew.-% Phosphorsäuremonoester von C₈–C₁₀-Fettalkohol-polyethylenglykolethern mit 5 Glykoleinheiten und 50 Gew.-% eines entsprechenden Phosphorsäurediesters.

Nichtionischer Emulgator B:

Polyethylenglykolether von C₁₂–C₁₄-Fettalkoholen mit 11 Ethylenglykoleinheiten.

Beispiel 1

In der oben beschriebenen Apparatur werden 325 Teile Wasser, mit Natronlauge auf einen pH-Wert 9 eingestellt, 15 Teile Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert 17, 85 Teile Styrol, 1,25 Teile Emulgator A und 1 Teil Emulgator B sowie 0,5 Teile Kaliumperoxodisulfat vorgelegt und unter Stickstoff zwei Stunden bei 80°C gerührt. Anschließend werden 4,5 Teile Emulgator B zugesetzt. Bei derselben Temperatur werden unter weiterem Rühren und Stickstoffzufuhr während 2 Stunden zwei Zläufe parallel zugegeben:

1. eine Mischung aus 45 Teilen Styrol und 45 Teilen N-Vinylpyrrolidon und
2. 0,5 Teile Kaliumperoxodisulfat in 20 Teilen Wasser.

Anschließend wird noch 2 Stunden bei 80°C nachpolymerisiert. Die Dispersion wird durch Druckfiltration von Agglomeraten befreit. Der mittlere Teilchendurchmesser der dispergierten Teilchen beträgt 134 nm. Die erhaltene Dispersion ist sedimentationsstabil in wäßriger und ethanolischer Verdünnung. Bei einer Verdünnung von 0,03 Teilen Dispersion in 100 Teilen Wasser ergibt sich bei der Messung der Transmission bei weißem Licht in einer 3 cm-Küvette ein Wert von 65%.

Beispiel 2

Die Polymerisation wird in der ersten Stufe mit den gleichen Einsatzstoffen und Mengen wie in Beispiel 1 begonnen. Dann werden 6,8 Teile Emulgator B sowie 150 Teile Wasser bei 80°C zugesetzt. Die Polymerisation wird durch parallelen Zulauf von

1. einer Mischung aus 125 Teilen Styrol und 25 Teilen N-Vinylpyrrolidon und
2. 0,8 Teilen Kaliumperoxodisulfat in 30 Teilen Wasser

innerhalb von 3 Stunden bei 80°C fortgesetzt. Während der Nachpolymerisation bei 80°C über zwei Stunden werden innerhalb der ersten Stunde 0,4 Teile tert-Butylperpivalat in 15 Teilen Isopropanol zugegeben.

Die erhaltene Dispersion wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, filtriert.

Die Dispersion wird wie in Beispiel 1 geprüft und erweist sich sowohl in wäßriger als auch in ethanolischer Lösung als sedimentationsstabil. Transmission 56%.

Vergleichsbeispiel 1

Verwendung einer überschüssigen Menge anionischen

Emulgators:

Die Herstellung erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit dem Unterschied, daß nach der ersten Polymerisationsstufe mit der Zugabe des Emulgators B noch zusätzlich 1,25 Teile des Emulgators A zugegeben werden. Die erhaltene Dispersion hat eine mittlere Teilchengröße von 133 nm und ist bei wäßriger Verdünnung sedimentationsstabil, flockt jedoch in ethanolischer Verdünnung aus. Transmission: 68%. 5 10

Vergleichsbeispiel 2

Verwendung eines einzigen Emulgators: 15

Die Herstellung erfolgt, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit dem Unterschied, daß in der ersten Polymerisationsstufe nur 2,25 Teile Emulgator B verwendet werden.

Die erhaltene Dispersion ist weder in wäßriger noch in ethanolischer Lösung sedimentationsstabil. Transmission: 41%. 20

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer stark trübenden, 25
in Wasser und Ethanol sedimentationsstabilen,
wäßrigen Dispersion eines Polymerisates aus 10 bis
40 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon und 90 bis 60
Gew.-% Styrol, gekennzeichnet durch die Verfah-
rensmaßnahmen 30

- a) Herstellung einer Dispersion durch Polymerisieren von Styrol in Wasser in Gegenwart von Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert von 10 bis 80, eines radikalbildenden Initiators, eines anionischen und eines nichtionischen Emulgators unter Rühren bei höheren Temperaturen und unter Sauerstoffausschluß, 35
- b) Zugabe einer weiteren Menge eines nichtionischen Emulgators,
- c) Weiterführung der Polymerisation durch getrennte Zugabe einer Mischung aus Styrol und N-Vinylpyrrolidon und einer Lösung eines radikalbildenden Initiators, 40
- d) Nachpolymerisation und
- e) Entfernung entstandener Agglomerate 45
durch Filtration.

2. Verfahren zur Herstellung einer Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoffanteil an Polymerisat der erhaltenen wäßrigen Dispersion 30 bis 45 Gew.-% beträgt. 50

55

60

65